МАССОВАЯ РАДИО БИБЛИОТЕКА

И. Л. РАДУНСКАЯ

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ



ГОСЭНЕРГОИЗДАТ

МАССОВАЯ РАДИОБИБЛИОТЕКА

Выпуск 319

И. Л. РАДУНСКАЯ

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА 1958 ЛЕНИНГРАД

В брошюре, рассчитанной на широкий круг читателей, в популярной форме рассказано о радиоспектроскопии — новой области науки, возникшей из радиотехники, атомной и молекулярной физики и спектроскопии. Описаны приборы и методы радиоспектроскопии и ее применения в технике и других областях научных исследований.

СОДЕРЖАНИЕ

Радунская Ирина Львовна

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ

Редактор *П. О. Чечик* Техн. редактор *Г. И. Матвеев*

Сдано в набор 15/IX 1958 г. Подписано к печати 13/XII 1958 г.
Т-12403 Бумага $84 \times 108^1/_{32}$. 2,05 печ. л. Уч.-изд. л. 2,35
Тираж 35 000 экз. Цена 95 к. Зак. 1424

Типография Госэнергоиздата. Москва, Шлюзовая наб., 10.

ВВЕДЕНИЕ

Радиоспектроскопия — молодая, быстро развивающаяся наука. Когда говорят о радиоспектроскопии, обычно имеют в виду ту ее часть, которая занимается исследованием спектров поглощения газов при помощи радиоволн сантиметрового диапазона. Не менее важной областью радиоспектроскопии является исследование спектров поглощения в жидкостях и твердых телах. Третьим самостоятельным разделом радиоспектроскопии, отличающимся от других главным образом аппаратурой и методами наблюдений, являются резонансные исследования в молекулярных и атомных пучках. Резонансное поглощение в диапазоне сантиметровых волн обусловлено главным образом вращательными движениями молекул и магнитными свойствами электронных оболочек ряда атомов и ионов, а резонансное поглощение в диапазоне коротких радиоволн (десятки метров) вызвано магнитными свойствами атомных ядер.

Здесь будет рассказано о всех трех направлениях новой науки, о том, как их результаты применяются в технике и различных областях научных исследований, и о том, чего мы можем ожидать от радиоспектроскопии в будущем.

Общеизвестно, что спектры и их анализ играют большую роль в радиотехнике. Для анализа спектров телевизионных сигналов, спектров радиопомех, спектра шума или звуков музыкальных инструментов разработаны специальные приборы — анализаторы спектров. Результаты анализа спектра телевизионных сигналов помогают улучшить качество телепередач. Без анализа спектров радиолокационных сигналов невозможно дальнейшее развитие

радиолокации. Однако радиоспектроскопия имеет очень мало общего с этой областью радиотехники, хотя отдельные блоки радиоспектроскопов аналогичны некоторым блокам радиотехнических анализаторов спектра.

Радиоспектроскопия более близка к обычной спектроскопии, которой занимаются оптики: и та и другая имеют дело с сигналами, возникающими в недрах вещества, в атомах и молекулах. Однако аппаратура и методы радиоспектроскопии существенно отличаются от оптических, что открывает перед учеными новые, чрезвычайно широкие возможности, о которых рассказано ниже.

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВ

Оптическая спектроскопия опирается на открытие великого английского физика Ньютона, разложившего белый свет в радужную полоску — спектр, и на работы немецкого физика Фраунгофера, обнаружившего в спектре Солнца узкие темные линии, установившего, что они вызваны поглощением света в верхних слоях солнечной атмосферы, и впервые точно измерившего длину световых волн.

В 1854 г. немецкие ученые — химик Бунзен и физик Кирхгоф — начали изучать спектры пламени, окрашенного парами различных солей. В результате пятилетних работ они положили начало спектральному анализу, столетний юбилей которого будет отмечаться в 1959 г.

В 1860 г. они открыли с помощью спектрального анализа неизвестный ранее элемент цезий, а еще через год — рубидий, положив этим начало триумфальному шествию нового метода исследования в химии, физике и астрономии.

Около 30 лет назад на основании теоретического анализа спектра аммиака, исследованного оптическими методами, было предсказано, что этот газ имеет спектральные линии в сантиметровом диапазоне радиоволн и должен сильно поглощать радиоволны длиной около 1,25 *см*.

Это предсказание было подтверждено в 1934 г. опытами Клитона и Вильямса, прибор которых представлял собой гибрид оптического спектроскопа с радиосхемой. В качестве источника излучения они применили магнетрон.

Однако этот изолированный опыт можно отнести лишь к предыстории радиоспектроскопии, ибо в то время технические возможности не позволяли производить систематические исследования спектров в сантиметровом диапазоне. Такие возможности появились во время второй мировой войны в связи с развитием радиолокации. Потребности радиолокации выдвинули и первые задачи, теоретическое

исследование которых по существу привело к возникновению радиоспектроскопии. Речь идет о поглощении радиоволн в атмосфере.

Работы В. Л. Гинзбурга (СССР), появившиеся в 1942 г. и в последующие годы, и затем работы Ван-Флека (США) показали, что поглощение сантиметровых радиоволн в атмосфере вызвано главным образом парами воды. Особенно сильно водяные пары поглощают радиоволны длиной от 1,2 до 1,6 *см*. Именно это воспрепятствовало применению в радиолокации волн длиной 1,25 *см*, для которых в США были разработаны клистроны, магнетроны и другая аппаратура.

В результате для радиолокации начали применять другие диапазоны, а аппаратура, разработанная на волну 1,25 *см*, помогла проведению экспериментальных исследований в области радиоспектроскопии.

Подлинное возникновение радиоспектроскопии следует отнести к 1946 г., в течение которого были опубликованы результаты свыше 20 теоретических и экспериментальных работ в этой области. Отличием новых работ по сравнению с первым наблюдением поглощения в аммиаке было то, что исследования велись при низких давлениях газов, при которых взаимодействие молекул невелико и можно отчетливо наблюдать отдельные спектральные линии. Это и может служить основанием для причисления нового метода исследования к спектроскопии — науке, основанной на исследовании спектральных линий.

Общеизвестно, что радиоволны отличаются от видимого света только длиной волны. Именно это отличие и обусловливает разницу между радиоспектроскопией и оптической спектроскопией.

При исследованиях оптических спектров обычно имеют дело со спектрами излучения, подобными тем, которые 100 лет назад изучали Бунзен и Кирхгоф. Гораздо реже в оптике исследуются спектры поглощения. Уже в диапазоне невидимых инфракрасных волн положение меняется. Здесь основную роль играют спектры поглощения. Это связано главным образом с тем, что интенсивность излучения быстро падает по мере увеличения длины волны.

В радиодиапазоне интенсивность спектров излучения в естественных условиях столь мала, что до сих пор в природе наблюдалась лишь единственная спектральная линия излучения — линия межзвездного водорода на волне 21 *см*. Поэтому в радиоспектроскопии изучают главным образом

спектры поглощения. О причинах этого подробнее будет сказано ниже.

Основные спектральные линии, наблюдаемые при радиоспектроскопических исследованиях, обусловлены главным образом изменениями вращательной энергии молекул. Спутники, наблюдаемые иногда вблизи этих линий, связаны большей частью с влиянием электрических или магнитных полей. Чрезвычайно важно, что во многих случаях в наблюдаемых спектральных линиях удается обнаружить

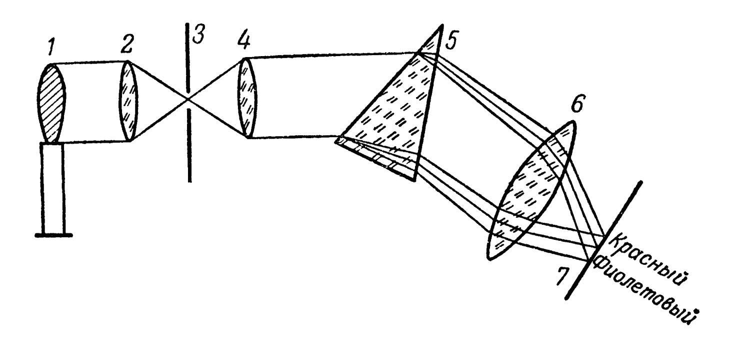


Рис. 1. Наблюдение оптического спектра излучения.

1 — пламя, окрашенное парами исследуемого вещества; *2* — линза; *3* — щель спектроскопа; *4* — объектив; *5* — призма; *6* — объектив; *7* — экран с изображением спектра.

дополнительную, так называемую сверхтонкую, структуру, изучая которую можно определить ряд важных свойств атомных ядер. Прежде чем говорить о том, каким образом можно, исследуя спектральные линии, проникать в тайны строения вещества, ознакомимся с методами наблюдения этих линий.

Сравним радиоспектроскоп с оптическим и инфракрасным спектроскопом.

При исследовании оптических спектров опыт обычно ставится так (рис. 1). Исследуемое вещество помещается в пламя горелки или электрической дуги. Раскаленные пары излучают свет, который собирается линзой и через узкую щель падает на призму (или диффракционную решетку). Призма разлагает свет в спектр и отбрасывает его на экран или фотопластинку. Вместо фотопластинки можно поставить болометр (или фотоэлемент) и, перемещая его по спектру, регистрировать изменение яркости в зависимости от положения болометра. При этом каждому положению болометра соответствует определенная длина волны.

При наблюдении спектров поглощения опыт несколькс видоизменяется. Источником обычно служит раскаленный угольный электрод электрической дуги, дающий на экране спектроскопа сплошной спектр. Исследуемый объект, например сосуд с жидкостью, ставят на пути световых лучей и о спектре поглощения жидкости судят по уменьшению яркости различных участков спектра (рис. 2). Таким способом обычно пользуются и в диапазоне инфракрасных волн, но при этом чаще всего вместо призмы для получения

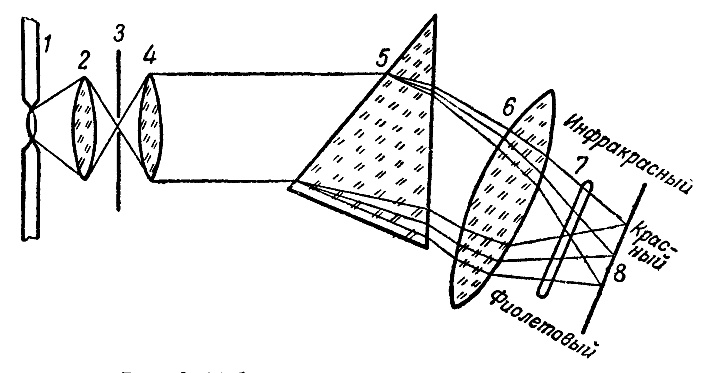


Рис. 2. Наблюдение спектра поглощения.

1 — электрическая дуга; *2* — линза; *3* — щель спектроскопа; *4* — объектив; *5* — призма; *6* — объектив; *7* — исследуемое вещество; *8* — экран с изображением спектра.

спектра пользуются диффракционными решетками особого типа.

Опыт можно было бы и видоизменить: оставляя болометр неподвижным, можно поворачивать вокруг оси призму или диффракционную решетку так, чтобы мимо болометра последовательно проходили различные участки спектра.

Радиоспектроскоп не содержит ни призм, ни щелей, ни диффракционных решеток, необходимых в оптике для разложения излучения источника в спектр. Они оказываются ненужными потому, что радиотехника предоставляет в распоряжение ученых источники колебаний с очень узким спектром частот — источники монохроматических (одноцветных) колебаний, как их обычно называют, заимствуя термин из арсенала оптики.

Перестраивая частоту такого генератора, мы по существу достигаем того же, что достигается в результате вращения призмы в инфракрасном спектрометре — исследуе-

мое вещество последовательно облучается электромагнитными волнами различных частот.

Простейший радиоспектроскоп состоит из трех основных частей: источника монохроматического излучения, поглощающей ячейки и индикатора (рис. 3). Источником обычно служит отражательный клистрон, допускающий удобную, практически безынерционную перестройку частоты без затраты мощности. Радиоволны, излучаемые клистроном, направляются в поглощающую ячейку, где они взаимодействуют с исследуемым веществом — погло-

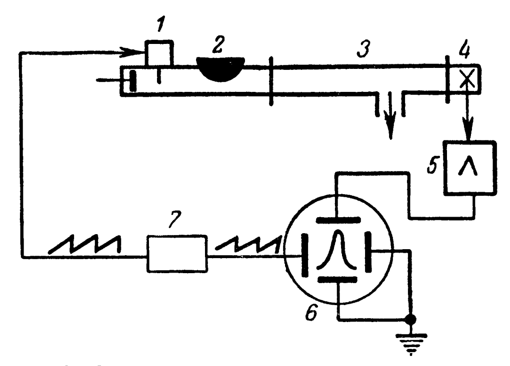


Рис. 3. Схема простого радиоспектроскопа.

1 — источник излучения (клистрон); *2* — аттенюатор; *3* — поглощающая ячейка со слюдяными окошками; *4* — детектор; *5* — усилитель; *6* — осциллограф; *7* — генератор напряжения развертки.

щаются им. Поглощающая ячейка — это чаще всего отрезок волновода, в котором помещается исследуемый газ. В конце волновода в большинстве радиоспектроскопов помещается полупроводниковый детектор, выполняющий роль индикатора. Иногда детектор заменяется болометром.

Отрезок волновода, служащий поглощающей ячейкой, с обоих концов отделен от остальной установки окошками из тонкой слюды, хорошо пропускающей сантиметровые радиоволны. Это позволяет откачивать из поглощающей ячейки воздух и заполнять ее исследуемым газом, поддерживая его давление равным стотысячным или миллионным долям атмосферы.

В простейших радиоспектроскопах выходной сигнал детектора после усиления подается на осциллограф, развертка которого осуществляется обычным генератором пилообразного напряжения. Это же напряжение управляет частотой радиоволн, излучаемых клистроном. Поэтому

каждая точка на линии развертки осциллографа соответствует вполне определенному значению частоты.

Если во время работы радиоспектроскопа в поглощающей ячейке поддерживается вакуум, то при правильной настройке прибора луч на экране осциллографа прочерчивает прямую линию. Это естественно, так как мощность, достигающая детектора, в этом случае не зависит от частоты.

Если же в поглощающей ячейке находится газ, спектральная линия которого лежит в диапазоне частот, пробегаемых при перестройке клистрона, то картина меняется. До тех пор, пока частота клистрона далека от спектральной линии, поглощение мало, и мощность, падающая на детектор, сохраняется неизменной. Но по мере приближения настройки клистрона к резонансной частоте поглощение радиоволны в исследуемом газе постепенно возрастает, достигая максимума при точном совпадении. Соответственно изменяется и мощность радиоволны, попадающая на детектор. Поэтому на экране осциллографа появляется кривая, изображающая зависимость мощности, попадающей на детектор, от частоты, т. е. контур спектральной линии исследуемого газа (рис. 4).

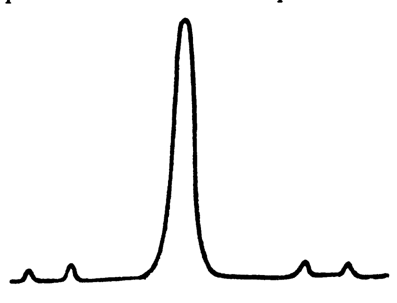


Рис. 4. Спектральная линия инверсионного спектра поглощения аммиака. Слабые спутники по бокам линии вызваны влиянием атомных ядер.

В этом состоит одно из существенных преимуществ радиоспектроскопов перед оптическими, в которых форма спектральных линий получается обычно в виде зависимости потемнения фотографической пластинки от длины волны (частоты) света. Для исследования формы линии необходимо еще провести трудоемкое изучение потемнения пластинки (фотометрирование), учтя при этом неизбежное влияние ширины щели спектроскопа, дефекты фотоэмульсии, наличие вуали и т. п.

В оптике возможность разделения двух близких спектральных линий определяется главным образом качеством спектроскопа, как говорят оптики, его «разрешающей способностью». С помощью лучших спектроскопов оптикам с

трудом удается разделить две спектральные линии, отстоящие одна от другой на стотысячную долю наблюдаемой длины волны.

В радиоспектроскопии благодаря применению монохроматических источников излучения удается разделить спектральные линии, отстоящие всего на стомиллионные доли длины наблюдаемой волны, причем предел разрешающей способности кладется не свойствами прибора, а шириной наблюдаемых спектральных линий.

Чем же обусловлена ширина спектральных линий? Она определяется главным образом условиями, в которых находятся наблюдаемые атомы или молекулы. Чем сильнее внешние воздействия, влияющие на внутренние состояния атома или молекулы, тем шире соответствующие спектральные линии.

Спектральная линия изолированного одиночного атома (или молекулы) в радиодиапазоне имела бы ширину, равную одной миллиардной от одной миллиардной длины волны. Дело в том, что свойства атомов и молекул отличаюгся от свойства привычных нам крупных тел, состоящих из очень большого числа атомов и молекул.

Запас внутренней энергии изолированного атома и молекулы не может принимать произвольных значений. Для каждого атома и молекулы существует вполне определенный набор значений внутренней энергии, так что переходы между ними могут происходить лишь скачками, при которых энергия меняется порциями — квантами. Переход изолированного атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией сопровождается излучением кванта электромагнитной энергии, соответствующего электромагнитной волне вполне определенной частоты. Это значит, что такой процесс сопровождается излучением предельно узкой спектральной линии.

В лаборатории, однако, невозможно наблюдать излучение одиночного атома. Обычно в опыте участвует большое число атомов или молекул, которые так или иначе взаимодействуют между собой и с окружающими предметами. Если взаимодействие очень сильно, то это сказывается на значениях допустимых уровней их внутренней энергии. Так как взаимодействующие частицы всегда участвуют в хаотическом тепловом движении, то величина взаимодействия все время беспорядочно изменяется. Поэтому вместо фиксированных значений внутренней энергии возникают целые области допустимых значений, а переходы

между этими областями приводят к излучению различных по величине квантов, т. е. электромагнитных волн с более или менее произвольным набором частот. Вот почему в результате взаимодействия молекул между собой спектральные линии уширяются.

В газах при обычных давлениях молекулы чрезвычайно часто соударяются между собой. Поэтому спектральные линии в радиодиапазоне оказываются столь широкими, что при атмосферном давлении их невозможно наблюдать раздельно. Удается зафиксировать лишь весьма плавные изменения величины поглощения радиоволны при изменении частоты.

Если же давление газа уменьшено до стотысячной доли атмосферы, то соударения становятся более редкими, и спектральные линии становятся настолько узкими, что их можно без труда наблюдать раздельно. При дальнейшем понижении давления газа ширина спектральных линий уменьшается, но не беспредельно. Предел дальнейшего сужения определяется соударениями молекул со стенками установки.

В условиях очень малого давления молекулы практически не сталкиваются между собой, а свободно летают от одной стенки сосуда к другой. Эти соударения будут происходить тем реже, чем больше размеры сосуда. Поэтому дальнейшее сужение спектральных линий может быть достигнуто лишь за счет увеличения размеров сосуда.

Но и этот путь не беспределен. Следующее ограничение сужения спектральной линии определяется эффектом Доплера, который заключается в том, что наблюдаемая частота электромагнитной волны зависит от относительного движения источника и наблюдателя. Если источник и наблюдатель сближаются, то частота возрастает и наоборот. Это хорошо известно на примере изменения тона паровозного гудка при движении поезда.

Так как в результате хаотического теплового движения всегда имеются молекулы, движущиеся с различными скоростями и в произвольных направлениях относительно наблюдателя, то имеется некоторый разброс в частотах излучаемых или поглощаемых ими электромагнитных волн. Этот разброс тем сильнее, чем больше средняя скорость молекул, т. е. чем выше температура газа и чем легче его молекулы. При комнатной температуре этот эффект препятствует наблюдению спектральных линий газов более узких, чем миллионная доля длины волны. Понижая тем-

пературу, можно добиться дальнейшего сужения спектральных линий. Однако этот путь тоже не беспределен, ибо при понижении температуры сильно падает упругость паров, т. е. уменьшается число молекул, участвующих в опыте.

О методах получения более узких спектральных линий и о наблюдении спектральных линий в жидкостях и твердых телах будет сказано ниже.

Радиоспектроскопия обладает огромным преимуществом перед оптической спектроскопией также благодаря тому, что на ее вооружении находятся радиотехнические методы измерения частоты колебаний, позволяющие работать с погрешностями, меньшими чем одна миллиардная от измеренной частоты.

Но даже легко осуществимые измерения с погрешностями порядка десятимиллионных долей обеспечивают радиоспектроскопии такую точность, что полученные ею результаты ограничиваются не ошибками измерения частоты, а погрешностями в определении таких универсальных постоянных, как постоянная Планка, постоянная Больцмана и др., которые входят в дальнейшие расчеты.

Дополнительным преимуществом радиоспектроскопов является огромная чувствительность, позволяющая, в принципе, работать с ничтожными образцами исследуемого вещества. В поглощающих ячейках наиболее распространенных радиоспектроскопов содержатся лишь микрограммы, а при исследованиях в субмиллиметровом диапазоне в одной из работ в спектроскопе содержалась всего одна тысячная микрограмма исследуемого газа.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Теперь расскажем о радиоспектроскопии твердых тел и жидкостей.

Спектральные линии, наблюдаемые в газе при переходе его в жидкое, а тем более в твердое состояние, становятся такими широкими и слабыми, что их невозможно наблюдать раздельно. Поэтому при исследовании жидкостей и твердых тел на первый план выступают магнитные свойства атомов и ионов, приводящие к так называемому парамагнитному резонансу.

Парамагнитный резонанс был открыт Е. К. Завойским в 1944 г. Это явление связано с квантовыми переходами под влиянием переменного магнитного поля. Оно наблю-

дается главным образом в твердых телах и жидкостях, реже в газах.

В простейшем случае парамагнитный резонанс возникает в совокупности изолированных частиц, обладающих собственным магнитным моментом. Это так называемый спиновый магнетизм, который представляет неотъемлемое свойство ряда элементарных частиц (электронов, протонов, нейтронов и др.). Благодаря собственному магнетизму такие частицы ведут себя во внешнем магнитном поле в некотором отношении подобно миниатюрным магнитным стрелкам.

Обычная магнитная стрелка, помещенная в магнитное поле, стремится повернуться вдоль поля. Это положение соответствует минимуму ее энергии в поле. Все остальные положения стрелки неустойчивы.

Микрочастицы ведут себя иначе: электроны и другие частицы, спин которых равен $^1/_2$, могут находиться только в двух ориентациях: по полю и против него. Никакие промежуточные ориентации для них невозможны. При ориентировке по полю частица обладает минимумом энергии и, будучи изолирована от внешних воздействий, может оставаться в этом состоянии сколько угодно долго. При ориентировке против поля частица обладает избыточной энергией, но, не подвергаясь внешним воздействиям, она может оставаться и в этом состоянии чрезвычайно долго. Переход из этого состояния в состояние с минимумом энергии для изолированной частицы может произойти только при одновременном излучении кванта электромагнитной энергии. Такое спонтанное (самопроизвольное) излучение в радиодиапазоне крайне мало вероятно, что и обеспечивает устойчивость энергетически невыгодной ориентации.

Разность между энергиями частицы в этих двух отриентациях пропорциональна величине действующего на нее магнитного поля. Если на парамагнитную частицу действует радиоволна, кванты которой равны разности между уровнями энергии частицы в данном магнитном поле, то волна с одинаковой вероятностью отдаст квант энергии частице, ориентированной по полю, и повернет ее против поля или заберет квант энергии от частицы, ориентированной против поля, причем частица повернется по полю.

Если бы имелось много таких изолированных частиц, то при взаимодействии с электромагнитной волной число их на обоих уровнях энергии в конце концов уровнялось бы, так что в среднем число актов поглощения стало бы

равным числу актов излучения. Наступило бы так называемое насыщение, при котором в среде из невзаимодействующих частиц не должно наблюдаться ни поглощения, ни излучения радиоволны.

Если же частицы не свободны, а взаимодействуют между собой, то при термодинамическом равновесии ориентировка по полю (соответствующая меньшей энергии) преобладает, и поэтому число переходов с возрастанием энергии частиц, т. е. переходов снизу вверх, оказывается бо́льшим, чем число обратных переходов. Поэтому в состоянии термодинамического равновесия парамагнитные вещества поглощают радиоволны. При этом состояние насыщения не неизбежно, так как хаотическое тепловое движение стремится возвратить систему в состояние термодинамического равновесия. Если радиоволна имеет достаточную мощность, насыщение (т. е. равенство числа частиц на обоих уровнях энергии) все же будет достигнуто, но поглощение при этом не прекратится. В этом случае величина поглощения будет как раз равняться энергии, переходящей ежесекундно в энергию теплового движения частиц вещества.

Магнитный момент атомов и ионов определяется не только собственным магнитным моментом электронов, но и их движением внутри атома[1]. Поэтому полный магнитный момент атома или иона может быть больше, чем $^1/_2$. В этом случае энергетический спектр будет более сложным.

Форма спектральных линий, обусловленных парамагнитным поглощением, имеет резонансный вид. Ширина этих линий, как и в спектрах поглощения в газах, зависит от того, какие силы действуют на парамагнитные частицы со стороны соседних частиц. В твердых телах и жидкостях эти воздействия гораздо сильнее, чем в газах, поэтому спектральные линии оказываются весьма широкими. Детальное изучение формы линий парамагнитного резонанса позволяет судить о характере сил взаимодействия между частицами исследуемого вещества, а следовательно, дает возможность изучения строения твердых тел и жидкостей.

Так как в большинстве парамагнитных веществ спектральные линии оказываются шире, чем полоса электронной перестройки частоты клистрона, то для их наблюдения необходимо пользоваться методами, отличными от применяемых в газовой радиоспектроскопии.

---

[1] Ряд ядер также обладает собственным магнитным моментом, который, однако, на три порядка меньше, чем собственный магнитный момент электрона.

Спектроскоп для наблюдения парамагнитного резонанса в твердых телах или жидкостях представляет собой большой электромагнит, напряженность поля которого может изменяться в широких пределах изменением тока в его обмотке. В зазоре магнита располагается объемный резонатор, внутри которого помещается исследуемый образец (рис. 5). Объемный резонатор настраивается на частоту клистрона. При этом мощность, поглощаемая в объемном резонаторе, зависит от его добротности и связи с остальным трактом.

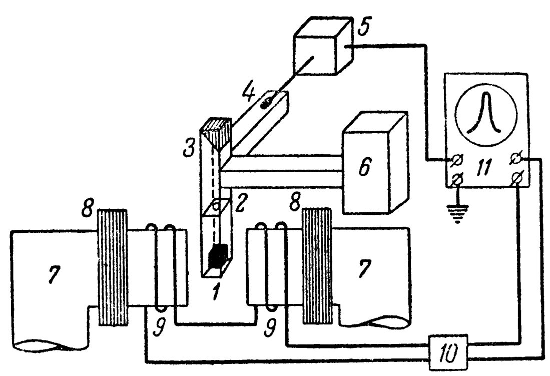


Рис. 5. Схема спектроскопа для наблюдения электронного парамагнитного резонанса.

1 — образец парамагнитного вещества; *2* — объемный резонатор; *3* — двойной волноводный тройник; *4* — детектор; *5* — усилитель; *6* — источник излучения (клистрон, стабилизированный по частоте); *7* — полюсы магнита; *8* — катушки питания магнита; *9* — катушки, возбуждающие модулирующее магнитное поле; *10* — источник, осуществляющий модуляцию магнитного поля и развертку осциллографа; *11* — осциллограф.

Если внутри резонатора находится образец парамагнитного вещества, часть энергии электромагнитного поля поглощается образцом. Однако если частота клистрона не совпадает с частотой парамагнитного резонанса, то это поглощение очень невелико.

Вместо того, чтобы перестраивать частоту клистрона до появления парамагнитного резонанса, что потребовало бы одновременной перестройки объемного резонатора и высокочастотного тракта, в парамагнитных спектроскопах изменяют величину магнитного поля. Частота электронного парамагнитного резонанса связана с величиной магнитного поля следующим простым соотношением:

$$\nu_{Мгц} = 2{,}8 H_э.$$

Отсюда видно, что для получения резонанса на волне 3 *см* (10 000 *Мгц*) достаточно поместить образец в поле порядка 3 575 *э*.

Для наблюдения спектральной линии поглощения на этой частоте устанавливают вычисленное таким образом значение постоянного магнитного поля и накладывают на него небольшое переменное магнитное поле. Обычно это поле изменяется в пределах нескольких десятков эрстед. Если при этом осуществлять развертку осциллографа синхронно с изменением магнитного поля, то на экране осциллографа можно наблюдать спектральную линию парамагнитного резонанса. Для этого достаточно подать на осциллограф сигнал, пропорциональный мощности, поглощаемой образцом.

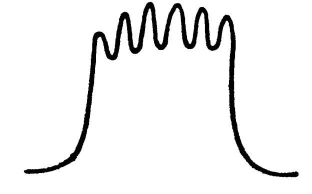


Рис. 6. Спектральная линия электронного парамагнитного резонанса в сернокислом марганце. Шесть максимумов сверхтонкой структуры свидетельствуют о том что спин ядра марганца равен $^5/_2$.

При изменении магнитного поля поглощаемая энергия будет возрастать до достижения резонанса и затем вновь убывать.

Если ядро атома или иона, для которого наблюдается электронный парамагнитный резонанс, обладает собственным магнитным моментом, то картина резонанса усложнится: резонансная линия приобретет сложную структуру, ее вершина распадется на ряд узких резонансных максимумов (рис. 6). Наблюдение этой так называемой сверхтонкой структуры позволяет легко определить значение спина исследуемого ядра. В простейших случаях число линий сверхтонкой структуры на единицу больше, чем удвоенное значение спина ядра.

В 1946 г. две группы ученых: Е. Пэрсел с сотрудниками и Ф. Блох с сотрудниками наблюдали резонанс, аналогичный открытому Е. К. Завойским, но обусловленный непосредственным взаимодействием ядерного магнитного момента с радиочастотным полем. Спектроскопы для исследования ядерного резонанса отличаются от описанных только тем, что в магнитных полях, применяемых обычно, резонанс наблюдается не в сантиметровом, а в коротковолновом диапазоне. Поэтому в опытах Пэрсела образец исследуемого вещества помещается не в объемный резонатор, а в магнитное поле катушки, входящей в состав высокочастотного колебательного контура. При периодическом

изменении поля магнита на экране осциллографа, развертка которого синхронна с модуляцией этого магнитного поля, получается изображение кривой поглощения, обусловленного ядерным резонансом (рис. 7).

В опытах Блоха образец помещался в магнитное поле двух скрещенных катушек. Одна из них питалась от источ-

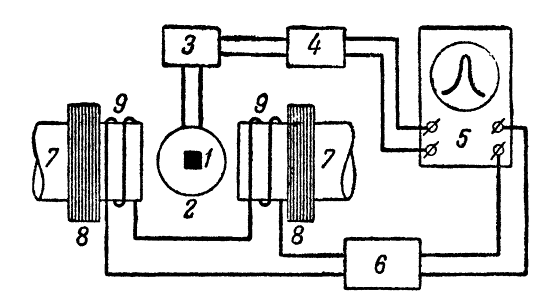


Рис. 7. Схема спектроскопа для наблюдения ядерного парамагнитного резонанса.

1 — исследуемый образец; *2* — катушка, возбуждающая высокочастотное магнитное поле; *3* — генератор; *4* — усилитель; *5* — осциллограф; *6* — источник, осуществляющий развертку осциллографа и модуляцию магнитного поля; *7* — полюсы магнита; *8* — катушки питания магнита; *9*—катушки модуляции магнитного поля.

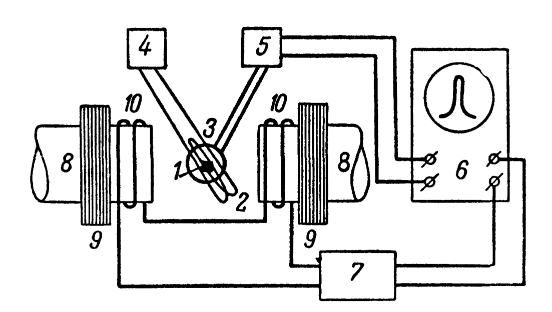


Рис. 8. Схема установки для наблюдения ядерной индукции.

1 — исследуемый образец; *2* — возбуждающая катушка; *3* — приемная катушка; *4* — генератор; *5* — усилитель; *6* — осциллограф; *7* — источник, осуществляющий развертку осциллографа и модуляцию магнитного поля; *8* — полюсы магнита; *9* — катушки магнита; *10* — модулирующие катушки.

ника высокой частоты, вторая, ось которой перпендикулярна постоянному магнитному полю, была соединена с детектором (рис. 8). При отсутствии резонанса сигнал во второй катушке не наблюдается, так как связь между скрещенными катушками может быть сделана очень малой. По мере приближения величины постоянного магнитного поля

к резонансному значению (при постоянной частоте источника) сигнал во второй катушке возрастает. Иногда этот метод называют методом ядерной индукции, ибо полезный сигнал индуцируется во второй катушке только в результате взаимодействия с магнитными моментами ядер.

При сравнении ядерного резонанса с электронным парамагнитным резонансом важно не только то, что резонансные частоты в первом случае примерно в 2 тыс. раз меньше, чем во втором, но и то, что спектральные линии ядерного резонанса обычно много у́же, чем линия электронного резонанса. Причина различия заключается в том, что ядра защищены от внешних воздействий электронной оболочкой, поэтому внешние влияния сказываются на энергетическом состоянии ядра слабо, в то время как электроны, принимающие участие в резонансном поглощении, обычно располагаются во внешних электронных оболочках, а следовательно, более чувствительны к внешним воздействиям.

Исследование ядерного резонанса позволяет получить ценные сведения о свойствах ядер, исследовать строение твердых тел и жидкостей, а также разработать ряд методов и приборов для практических целей, о чем будет более подробно сказано впоследствии.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПУЧКИ

Наиболее старым методом, который следует с полным основанием отнести к радиоспектроскопии, является резонансное исследование атомов и молекул, летящих в вакууме в виде атомных или молекулярных пучков. Этот метод был разработан И. Раби в 1937 г. для измерения магнитных моментов атомных ядер, но впоследствии он развился в важную область науки, приобретающую значение и для ряда технических применений.

Метод Раби основан на том, что траектории частиц, обладающих магнитным моментом, при их прохождении через неоднородное магнитное поле зависят от величины этого момента. Магнитный момент ядер составляет кратную величину от половины элементарного магнитного момента, называемого ядерным магнетоном.

Если спин ядра равен нулю, то и его магнитный момент равен нулю. Такие ядра, естественно, не реагируют на наличие внешнего магнитного поля, и магнитное поле

не способно отклонить их траекторию от прямой[1].

Если спин ядра равен $^1/_2$, то проекция магнитного момента ядра на направление внешнего магнитного момента может иметь только два значения ($\pm ^1/_2$). Другими словами, в этом случае магнитный момент ядра может быть ориентирован только по полю или против него (будучи, как уже говорилось, примерно в 2 тыс. раз меньшим по величине, чем магнитный момент электрона).

Поэтому пучок частиц, магнитный момент которых определяется только таким магнитным моментом ядра, будет расщепляться в неоднородном магнитном поле на

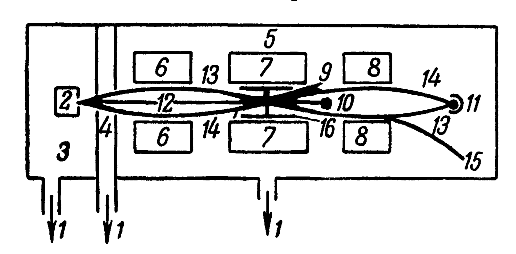


Рис. 9. Схема опыта Раби.

1 — вакуумные насосы; *2* — источник пучка; *3* — отсек источника; *4* — вакуумный шлюз; *5* — рабочий отсек; *6* — первый магнит с неоднородным полем; *7* — магнит с однородным полем; *8* — второй магнит с неоднородным полем; *9* — диафрагма; *10*—экран; *11*—индикатор; *12*—путь частиц со спином 0; *13*—путь частиц со спином $+^1/_2$; *14*—путь частиц со спином $-^1/_2$; *15*—путь частиц со спином $+^1/_2$, поглотивших квант и перешедших в состояние со спином $-^1/_2$; *16* — источник высокочастотного поля.

два пучка. Пропустив эти пучки через второе неоднородное магнитное поле, отличающееся от первого лишь направлением, можно вновь свести их в одну точку и, поместив в ней соответствующий детектор, оценивать число падающих на него частиц.

Если, однако, в промежутке между магнитами подействовать на пучки высокочастотным полем резонансной частоты, то ориентации магнитных моментов частиц могут измениться. При этом второе магнитное поле не будет рефокусировать частицы пучка в одну точку, а, напротив, будет еще больше разводить их в стороны (рис. 9).

Это обстоятельство и составляет центральный пункт метода Раби; каждая частица, поглотившая по пути между магнитами квант электромагнитной энергии, меняет свою траекторию во втором магнитном поле и пролетает мимо детектора. Поэтому число частиц, попадающих на

[1] Здесь предполагается, что это ядро входит в состав нейтрального атома, электронная оболочка которого не обладает магнитным моментом.

детектор, уменьшается тем больше, чем сильнее взаимодействие между частицами и электромагнитным полем При постоянной величине этого поля взаимодействие тем сильнее, чем ближе частота поля к резонансной. Резонансная частота в свою очередь зависит от магнитных свойств частиц и величины постоянного магнитного поля в той области, где частицы взаимодействуют с радиоволной.

Установка для резонансного исследования магнитных моментов ядер представляет собой чаще всего трубу, из которой мощные вакуумные насосы тщательно откачивают воздух. Вакуум в рабочей части должен быть столь хорошим, чтобы давление остаточных газов не превышало миллиардной доли атмосферного давления. При этом частицы, выпущенные внутрь установки из специального источника — «печи», пролетают через нее, ни разу не столкнувшись между собой. Для того чтобы обеспечить отсутствие соударений, необходимо выполнить условие, называемое «условием пучка». Это условие сводится к тому, чтобы частицы вылетали из источника поодиночке и во всяком случае не соударялись в выходном отверстии источника. Для этого необходимо, чтобы давление в источнике было столь мало, чтобы молекулы в нем могли пролетать без столкновений расстояния, равные размерам отверстия. Если это выполнено, то при дальнейшем движении внутри установки частицы практически не взаимодействуют между собой.

Обычно частицы выходят из источника широким расходящимся пучком. По пути этого пучка ставится щель, вырезающая узкий пучок частиц, проходящий в рабочую часть установки. Этот пучок проходит по очереди через первое неоднородное магнитное поле, область взаимодействия с электромагнитным полем высокой частоты, второе неоднородное магнитное поле и попадает на детектор. По пути пучка обычно ставится еще одна узкая щель, с помощью которой можно отобрать нужную часть пучка, расщепившегося в первом поле на несколько отдельных пучков, и экран (в виде тонкой проволоки), задерживающий частицы, летящие без отклонения по прямолинейным траекториям от источника к детектору.

Зачастую применяется вариант установки, в которой при отсутствии высокочастотного поля на детектор не попадает ни одна частица. При включении высокочастотного поля на детектор попадают те из частиц, которые поглотили квант энергии этого поля.

Таким образом, в отличие от радиоспектроскопии газов в этом случае величина взаимодействия пучка частиц с электромагнитной волной определяется не по изменению электромагнитной энергии, забираемой частицами у поля волны, а путем измерения интенсивности пучка частиц, попадающих на детектор.

В некоторых случаях, например, для атомов щелочных металлов, могут быть созданы детекторы, чувствующие увеличение или уменьшение пучка всего на несколько атомов. При этом используется то обстоятельство, что для ионизации атома щелочного металла достаточно затратить меньшую энергию, чем необходимо для удаления электрона с поверхности вольфрама. Поэтому, если атом щелочного металла попадает на поверхность раскаленного вольфрама, то он ионизируется и улетает в пространство в виде положительно заряженного иона, оставив свой электрон вольфраму.

Если поместить вблизи раскаленной вольфрамовой проволоки коллектор, заряженный небольшим отрицательным напряжением, то он притянет положительные ионы, и в цепи потечет ток, пропорциональный числу ионов, т. е. числу атомов щелочного металла, падающих ежесекундно на накаленный вольфрам (рис. 10).

Такой простой ионизационный детектор обнаруживает атомные пучки, состоящие всего из нескольких тысяч атомов щелочных металлов в секунду. Объединив такой детектор с электронным умножителем, можно обнаруживать даже единичные атомы щелочных металлов. Для этого достаточно использовать в качестве коллектора входной электрод электронного умножителя.

Так как частицы пучка не взаимодействуют между собой, можно было бы ожидать, что они могут взаимодействовать только с электромагнитными квантами вполне определенной частоты, т. е. что их спектральные линии бесконечно тонки. Но в действительности это не так. Наблюдаемые спектральные линии и здесь обладают конечной, хотя и очень небольшой шириной (рис. 11).

Другими словами, частицы в этих условиях могут взаимодействовать с квантами, энергия которых несколько неопределенна. Однако причина уширения спектральных линий заключается здесь не в возмущениях. Можно сказать, что все дело в том, что сама установка по необходимости имеет ограниченные размеры. В результате, взаимодействие частиц с электромагнитным полем происходит

в течение очень короткого времени при их полете через область, занятую электромагнитным полем (объемный резонатор в случае сантиметровых волн, катушку или конденсатор при более длинных волнах). Это время зависит от скорости частиц (обычно несколько сот метров в секунду) и от размеров области, занятой полем.

Поэтому частица, которую можно уподобить резонансному волномеру, не может отличить радиоволны, частоты которых очень близки. Ведь обычный волномер должен взаимодействовать с измеряемой волной в течение времени, достаточного для того, чтобы в волномере установились

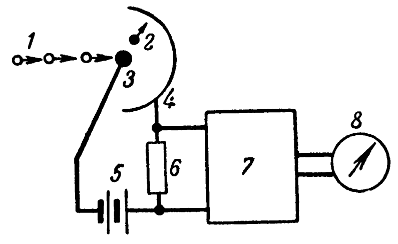


Рис. 10. Детектор с поверхностной ионизацией.

1 — пучок атомов цезия; 2 — положительный ион цезия; 3 — раскаленная вольфрамовая проволока; 4 — коллектор ионов; 5 — батарея; 6 — нагрузочное сопротивление; 7 — усилитель; 8 — стрелочный прибор.

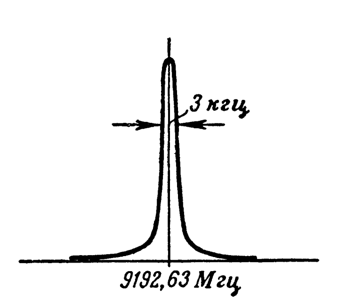


Рис. 11. Спектральная линия цезия, полученная при помощи атомного пучка.

стационарные колебания. Если это условие не выполнено, точный отсчет частоты невозможен. Неопределенность отсчета тем больше, чем короче время взаимодействия.

Существенное увеличение точности достигается методом разделенных высокочастотных полей. При этом частицы взаимодействуют с одним и тем же высокочастотным полем дважды в двух небольших, удаленных одно от другого областях взаимодействия (рис. 12). В результате, на широкой спектральной линии, определяемой временем взаимодействия частиц с каждым из полей, возникает узкая пика, ширина которой связана со временем пролета частиц в промежутке между обоими полями. Существенно, что при этом не требуется особой однородности постоянного магнитного поля в промежуточной области.

Метод разделенных полей, предложенный Н. Рэмзи, позволяет наблюдать спектральные линии, ширина которых составляет около 20 миллиардных долей от частоты. Это наиболее узкие спектральные линии, полученные до сих

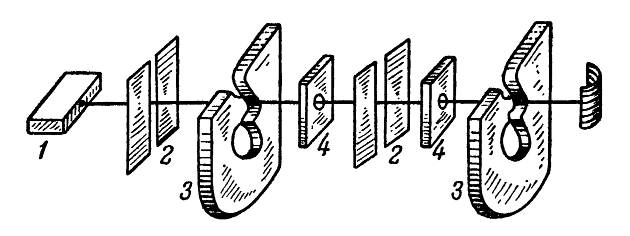


Рис. 12. Установка для исследования спектров резонансного поглощения в атомных пучках с раздельными высокочастотными полями.

1—источники пучка; 2 — диафрагма; 3 — магниты с неоднородными полями; 4 — резонаторы, возбуждающие высокочастотное поле.

пор, причем в будущем можно рассчитывать на наблюдение еще более узких линий (рис. 13).

Метод резонансных пучков может применяться не только к магнитным частицам, но и к частицам, обладающим электрическим дипольным моментом. Например, молекулы, образованные щелочным металлом и галоидом (хлористый натрий, фтористый цезий и др.), являются типичными представителями дипольных молекул. Эти молекулы электрически нейтральны, т. е. положительные заряды входящих в них ядер скомпенсированы отрицательными зарядами электронов. Но при соединении атом щелочного металла отдает один электрон галоиду — именно это и связывает их в молекулу. В результате остаток щелочного атома превращается в положительный ион, а атом галоида с лишним электроном приобретает отрицательный заряд.

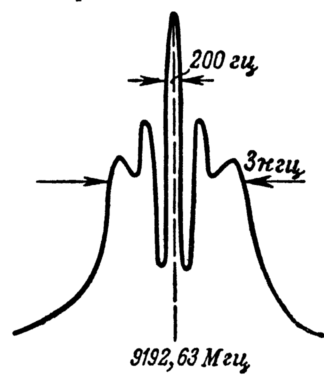


Рис. 13. Спектральная линия, наблюдаемая при помощи раздельных высокочастотных полей.

Следовательно, в этой молекуле положительный и отрицательный заряды, равные между собой по величине, смещены один относительно другого в пространстве. Поэтому в неоднородном электрическом поле один из зарядов может оказаться в области более сильного поля, чем другой. Значит силы, с которыми поле действует на оба заряда, окажутся неравными, и молекула будет втягиваться в область,

где напряженность поля больше, или выталкиваться из нее.

Таким образом, траектория молекулы, обладающей электрическим дипольным моментом, искривляется в неоднородном электрическом поле так же, как траектория частицы, обладающей магнитным моментом, искривляется магнитным полем. Поэтому, заменив магниты в установке Раби электрическими конденсаторами подходящей формы, можно проводить в ней исследование большого числа молекул, обладающих не магнитным, а электрическим дипольным моментом.

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ В ФИЗИКЕ

Атомное ядро можно представить себе как вращающуюся систему элементарных частиц, поэтому оно подобно вращающемуся волчку обладает запасом вращательной энергии. Существенный вклад в эту энергию вносят собственные вращательные моменты элементарных частиц, входящих в ядро. Вращательный момент (спин) является одной из основных характеристик ядра. Второй важной характеристикой ядра является его магнитный момент, благодаря которому ядро ведет себя во внешнем магнитном поле подобно маленькому магнитику. Ядро обладает также некоторым положительным электрическим зарядом, который определяет количество электронов, входящих в состав нейтрального атома. Так как в ядре нет отрицательных частиц, то ядро не может обладать электрическим дипольным моментом. Но оказывается, что ядра не вполне симметричны. Электрический заряд распределен во многих ядрах не однородно, а так, что в некоторых областях ядра плотность электрического заряда оказывается большей, чем в других. Это приводит в асимметрии электрического поля, окружающего ядро. Такие отклонения распределения заряда от симметрии приводят к появлению так называемых высших электрических моментов: квадрупольного, октупольного, а иногда и шестнадцатипольного.

Радиоспектроскопия, обладая огромной точностью измерения частот, дает возможность изучать весьма малые различия в уровнях внутренней энергии атомов и молекул, обусловленных магнитными и электрическими свойствами ядер. Это позволило с большой точностью измерить спины и магнитные дипольные моменты многих ядер, а также квадрупольные, октупольные и в некоторых случаях даже шестнадцатипольные электрические моменты ядер.

Большая чувствительность радиоспектроскопов позволила провести эти измерения для многих редких изотопов и большого числа искусственных радиоактивных элементов. Эти результаты имеют существенное значение для изучения строения ядер, создания теории ядерных сил и ряда практических применений.

Одним из наиболее замечательных результатов, полученных радиоспектроскопией, является обнаружение небольшого отклонения строения атома водорода от предсказываемого современной квантовой теорией. Аналогичные опыты, проведенные с ионизированным гелием, тоже привели к небольшим расхождениям с теорией. С помощью радиоспектроскопии удалось с большей точностью измерить величину магнитного момента электрона, и было твердо установлено аномальное значение этой величины, отличающееся от предсказанного общепризнанной теорией Дирака. Эти факты впервые выявили несовершенство современной квантовой электродинамики и дали мощный толчок науке, заставив ученых пересмотреть основы этой теории.

Для объяснения вновь открытых фактов пришлось ввести в теорию учет взаимодействия элементарных частиц с так называемыми нулевыми колебаниями поля в вакууме. Это имеет большое общефизическое и философское значение. Необходимость введения в теорию нулевых колебаний означает, что не может существовать пространства, совершенно свободного от электромагнитных полей. Таким образом, устраняется возможность существования пространства, полностью лишенного материи. Радиоспектроскопия доказала, что даже в «самом пустом» пространстве обязательно имеется материя в виде слабого электромагнитного поля.

Исследование формы спектральных линий дает возможность глубокого изучения природы сил, соединяющих атомы в молекулы, приводящих к образованию жидкостей и твердых тел. Методы парамагнитного резонанса позволили поновому подойти к изучению важных процессов полимеризации — образования сложнейших агрегатов, объединяющих в одну систему большое количество молекул. С помощью этих методов можно изучать свойства полупроводников, играющих все более важную роль в технике, процессы, происходящие при свечении люминофоров, и многие другие.

Так как значения резонансных частот поглощения зависят от взаимодействий ядер с внутренними полями кристал-

ла, зависящими от структуры кристаллической решетки, то деформации кристалла приведут к небольшим изменениям наблюдаемых частот. Это открывает новые возможности изучения упругих и неупругих деформаций твердых тел, процессов плавления и кристаллизации, в том числе законов образования комплексных кристаллов и распределения примесей в кристаллических решетках различных типов.

Метод парамагнитного резонанса находит все более широкое применение в биофизических исследованиях. Установлено, что процессы, происходящие в живых клетках, во многих случаях сопровождаются появлением свободных электронов или свободных радикалов, в которых можно наблюдать явление парамагнитного резонанса. И те и другие могут быть обнаружены по резонансному поглощению радиоволн известными нам методами. Таким путем изучается, в частности, фотосинтез — основная реакция, обеспечивающая жизнедеятельность растений, обеспечивающая поглощение лучистой энергии Солнца в процессе синтеза органических веществ из неорганической материи. Этим методом изучают также еще более сложные процессы, сопровождающие передачу нервного возбуждения по нервным волокнам, и многие другие важные проблемы.

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ В ХИМИИ

Важнейшей проблемой теоретической химии является изучение природы химических связей. При этом химия тесно переплетается с физикой, ибо основной задачей здесь является установление закономерностей, характеризующих силы, приводящие к образованию химических соединений. До сих пор эта сложнейшая задача еще не решена. Наука в этой области находится лишь в стадии накопления и систематизации опытных фактов и построения различных вариантов теорий, применимых пока что к ограниченному кругу явлений. Радиоспектроскопия, с одной стороны, представляет для этого наиболее надежный экспериментальный материал, а с другой — дает возможность проверки справедливости тех или иных теорий.

С помощью радиоспектроскопии удалось значительно увеличить количество достаточно надежных и точно измеренных межатомных расстояний. В результате оказалось возможным, например, уточнить сведения о связи атома водорода в различных соединениях и, в частности, связи водорода с углеродом, играющей основную роль в органической химии.

При этом оказалось, что представления о так называемых резонансных структурах, мезомерии и ряд других, не могут достаточно полно описать известные факты и в ряде случаев просто расходятся с опытом.

Вместе тем, радиоспектроскопические исследования позволят с недоступной другим методам точностью определять межатомные расстояния и углы, определяющие структуру молекул. Таким путем были не только уточнены данные о строении сотен молекул, но и установлены структуры многих молекул, ранее не поддававшихся расшифровке (рис. 14).

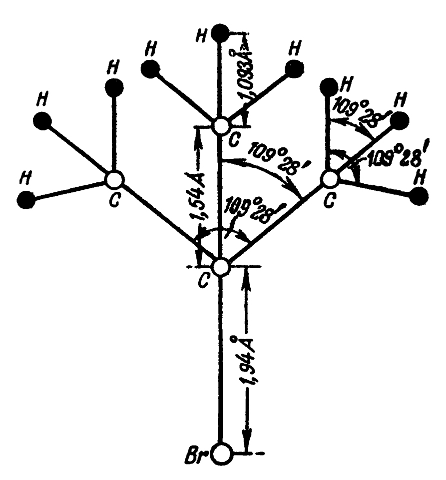


Рис. 14. Структура молекулы $(CH_3)_3CBr$, определенная при помощи радиоспектроскопии. Углы между линиями, соединяющими атомы CCC и HCH, равны 109°28′. Расстояния CBr—1,94, CC—1,54 и CH—1,093 Å.

Радиоспектроскопия позволяет не только определять изотопический состав молекул, но и определять место расположения того или иного изотопа в сложных молекулах, содержащих по нескольку изотопов одного и того же элемента, — задача, непосильная для других, известных в настоящее время методов анализа. Радиоспектроскопические исследования позволяют осуществлять очень тонкое изучение структур молекул. Этим путем можно надежно различать, например, молекулы типа CH_3CN от молекул CH_3NC.

Радиоспектроскопия решила старую задачу о строении молекулы родоновой кислоты. Теперь надежно доказано, что пары этого соединения описываются формулой HNCS, а не другой возможной формулой HSCN. Можно было бы привести еще много примеров, когда радиоспектроскопия решила задачи, недоступные другим методам структурного анализа.

Структурный анализ — это далеко не единственное применение радиоспектроскопии в химии. Новая наука дает возможность создать своеобразные методы в аналитической

химии, позволяя производить как качественный, так и количественный анализ сложных соединений и смесей.

При этом используются три основные особенности радиоспектроскопии: широкий диапазон частот, малая ширина спектральных линий и большая чувствительность радиоспектроскопов. Первые две особенности приводят к тому, что с помощью радиоспектроскопов могут в принципе наблюдаться миллионы неперекрывающихся спектральных линий. Поэтому, если в радиоспектроскопе наблюдается, например, спектральная линия 21413,9 *Мгц*, то можно с уверенностью утверждать, что в исследуемом образце содержатся молекулы $Br^{79}F$. Если же наблюдается спектральная линия 21311,4 *Мгц*, то имеет дело с молекулой $Br^{81}F$. Так, радиоспектроскопия просто решает задачу, недоступную химическому анализу и трудную для других методов физического анализа.

Во многих важных химических процессах большую роль играют неустойчивые промежуточные продукты, возникающие в процессе реакции, но не существующие в обычных условиях. К таким продуктам относятся, например, некоторые радикалы, в том числе органические радикалы. Радиоспектроскопические наблюдения свободных радикалов позволяют изучать кинетику быстро протекающих реакций, таких как горение или взрыв.

Трудно наблюдать и такие продукты, как атомарный водород или атомарный кислород, ибо эти атомы энергично соединяются, образуя обычный молекулярный водород или соответственно кислород. Спектральная линия излучения атомарного водорода на волне 21 *см* была, как известно, впервые обнаружена и исследована радиоастрономическим методом. Источником ее являются атомы водорода, блуждающие в космическом пространстве. Лишь впоследствии эта же спектральная линия была исследована в лабораторных условиях с помощью радиоспектроскопа.

Высокая чувствительность радиоспектроскопов дает возможность автоматизации процесса наблюдения, а большое быстродействие радиосхем позволяет построить на этой основе приборы для непрерывного контроля химических процессов, различные газоанализаторы, в том числе и приборы для отыскания течей в вакуумных установках.

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ В ТЕХНИКЕ

Радиоспектроскопия уже привела к созданию приборов, изменивших наши представления о возможностях техники в некоторых важных областях.

До сих пор мы ознакомились лишь с тем, как молекулы поглощают радиоволны. Отдельная молекула, взаимодействуя с электромагнитной волной, имеет равную вероятность поглотить или излучить квант электромагнитной энергии. Но в обычных условиях всегда имеется большее количество частиц, способных поглотить, и меньшее — способных излучить энергию.

Идея о том, что вещество можно привести в такое состояние, что оно не только не будет поглощать электромагнитную волну, но даже будет отдавать ей часть своей энергии, была еще в 1939 г. высказана и обоснована В. А. Фабрикантом. Он указал, что для этого необходимо каким-либо путем устранить частицы, способные поглощать, так, чтобы образовался избыток частиц, стремящихся отдать волне избыток своей энергии. Однако эта идея опередила возможности техники и осталась незамеченной.

Несколько лет назад, независимо и практически одновременно, в СССР Н. Г. Басов и А. М. Прохоров и в США Ч. Таунс создали молекулярный генератор, прибор, в котором молекулы излучают радиоволны. Электромагнитные колебания, возбужденные в молекулярном генераторе, превосходят по стабильности колебания лучших кварцевых генераторов.

В молекулярном генераторе используются молекулы аммиака, вылетающие в виде пучка в сосуд, из которого тщательно выкачан воздух.

Этот пучок пролетает вдоль оси электрического конденсатора специальной формы, состоящего из четырех параллельных металлических стержней, заряженных через один до высокого положительного и отрицательного потенциала. В поле этого конденсатора происходит отделение молекул, способных излучать, от молекул, способных поглощать радиоволны. Активные молекулы собираются к оси конденсатора, а остальные отклоняются в стороны.

Затем активные молекулы попадают в объемный резонатор, настроенный на частоту спектральной линии молекул аммиака (рис. 15). Взаимодействуя внутри резонатора с электромагнитной волной, частота которой равна частоте этой спектральной линии, молекулы будут отдавать ей из-

быточную энергию, усиливая этим волну. Таким образом, простое устройство, состоящее из источника молекулярного пучка, разделяющего конденсатора и объемного резонатора, может работать как молекулярный усилитель радиоволн.

Если энергия, вносимая в резонатор пучком активных молекул, достаточно велика, чтобы скомпенсировать потери энергии в его станках и энергию, излучаемую наружу, то в резонаторе возбудятся электромагнитные колебания. Они возникнут под влиянием случайных электромагнитных полей, образуемых внутри резонатора тепловым излучением его стенок.

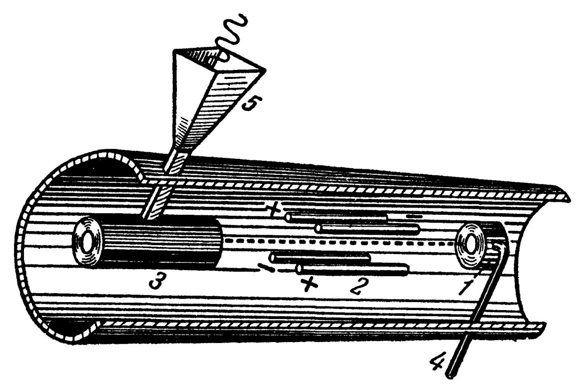


Рис. 15. Схема молекулярного генератора с пучком молекул аммиака.

1 — источник молекулярного пучка; *2* — квадрупольный конденсатор; *3* — объемный резонатор; *4* — впуск аммиака; *5* — выход высокочастотного излучения.

Этот процесс аналогичен самовозбуждению обычного лампового генератора при большой обратной связи. В таком генераторе колебания тоже возникают за счет тепловых шумов, присутствующих в каждом реальном контуре. Попав на сетку лампы, эти колебания усиливаются ею и через цепь обратной связи снова попадают на сетку. Если полное усиление схемы больше единицы, и цепь обратной связи возвращает на сетку усиленное напряжение в правильной фазе, то в схеме возникают колебания.

Пучок активных молекул представляет собой, с одной стороны, нечто вроде селективного резонансного контура, а с другой — нечто вроде лампы в динатронном режиме, т. е. систему с отрицательным затуханием. Объемный резо-

натор играет в молекулярном генераторе роль цепи обратной связи, так как квант, излученный в нем какой-либо молекулой, многократно отражается от его стенок, прежде чем будет поглощен ими. При этом квант может взаимодействовать со многими молекулами, образующими пучок. Таким образом, молекулы, пролетающие сквозь объемный резонатор, оказываются связанными между собой через его поле.

Для самовозбуждения молекулярного генератора в него ежесекундно приходится впускать огромное количество молекул. Откачка такой массы молекул представляет большие трудности. Поэтому обычно откачка заменяется вымораживанием — молекулы аммиака примерзают к расположенным внутри кожуха генератора поверхностям, охлаждаемым жидким азотом.

Рекордная стабильность частоты молекулярного генератора определяет область его применения. Такие устройства могут служить основой для построения эталонов частоты (времени), при построении точных систем радионавигации, в некоторых системах радиосвязи и радиовещания.

Развитие радиоспектроскопии позволило также решить важнейшую задачу современной радиотехники, указав путь существенного увеличения чувствительности радиоприемной аппаратуры. Чувствительность существующих радиоприемников сверхвысоких частот ограничивается шумами ламп входных каскадов или шумами заменяющих их полупроводниковых элементов. Эти шумы, называемые дробовыми шумами, обусловлены дискретным характером элементарных электрических зарядов. Электроны вылетают из катода по законам случая, причем каждый электрон передает колебательному контуру определенную порцию энергии. Поэтому каждое отклонение числа электронов, участвующих в работе лампы, от среднего значения, приводит к изменению силы выходного сигнала. Это проявляется в виде флуктуаций амплитуды и фазы колебаний.

В молекулярных генераторах порция энергии, выносимой каждой частицей в колебательный контур, в десятки тысяч раз меньше, чем в электронных лампах. Поэтому шумы здесь соответственно меньше.

Усилительные свойства пучка активных молекул аммиака, по-видимому, не найдут широкого применения в радиотехнике. Дело в том, что полоса пропускания такого усилителя не превышает нескольких сот герц, а область

перестройки — не более нескольких килогерц при рабочей частоте в 24 000 *Мгц*. Такая узкополосность является следствием крайней узости спектральных линий, наблюдаемых в молекулярных пучках.

Для создания широкополосных усилителей необходимо применять рабочие вещества с сильным взаимодействием, например парамагнитные кристаллы, в которых наблюдаются весьма широкие спектральные линии поглощения.

Но в твердом теле нельзя отделить активные ионы от остальных, как это делается в молекулярном генераторе с пучком молекул аммиака. Поэтому для создания парамагнитных усилителей применяется другой способ получения активной среды, предложенный Басовым и Прохоровым.

Для того чтобы создать избыток частиц, находящихся на верхнем из выбранной пары энергетических уровней, они предложили облучать рабочее вещество вспомогательной электромагнитной волной, частота которой выше той, которая должна быть усилена. При подходящем выборе вспомогательной частоты значительная часть частиц с нижнего уровня будет переведена на третий уровень, находящийся выше верхнего из двух уровней выбранной пары.

Если расположение третьего уровня выбрано правильно, и мощность вспомогательной волны достаточно велика, то количество частиц на нижнем уровне может быть сделано столь малым. что их окажется меньше, чем число частиц на среднем уровне. Значит, на этом уровне образуются активные частицы, способные перейти вниз с излучением электромагнитной энергии (рис. 16).

Слово «правильно», примененное в начале предыдущего абзаца, требует некоторого пояснения. Энергия частиц, соответствующая третьему уровню, должна значительно превосходить энергии первых двух уровней так, чтобы в обычном равновесном состоянии большинство частиц находилось на двух нижних уровнях, т. е. обладало малыми внутренними энергиями. С другой стороны, разность между энергией самого верхнего и самого нижнего уровня должна соответствовать энергии квантов удобного для работы диапазона, т. е. диапазона, в котором имеются достаточно мощные источники. Оказывается, что при использовании в качестве источников вспомогательного излучения отражательных клистронов сантиметрового диапазана разность населенностей верхнего и нижнего уровней при

обычных температурах оказывается не очень большой. Вместе с тем, тепловое движение в этих условиях сильно препятствует уменьшению числа частиц на нижнем уровне, так как оно приводит к быстрому восстановлению равновесного состояния вещества. Поэтому для работы парамагнитного усилителя необходимо охлаждать парамагнитный кристалл до температур, близких к абсолютному нулю. В этих условиях большинство частиц находится на нижнем уровне, и имеющиеся генераторы обеспечивают мощность вспомогательной радиоволны, достаточную для

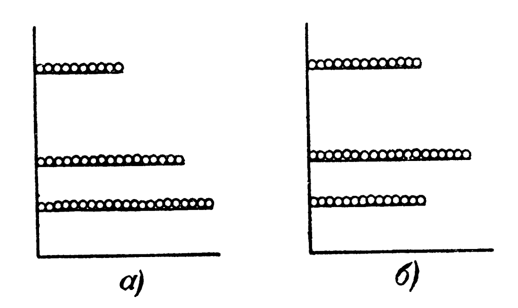


Рис. 16. Квантовая система с тремя уровнями.
а — в обычном состоянии (наибольшее число частиц на нижнем энергетическом уровне, наименьшее на верхнем); *б* — при воздействии сильного вспомогательного поля (число частиц на нижнем и верхнем уровнях одинаково, на среднем уровне имеются избыточные „активные" частицы).

преодоления небольшой выравнивающей тенденции, вызываемой слабыми тепловыми колебаниями.

Парамагнитные усилители, впервые построенные в Советском Союзе Прохоровым и сотрудниками и в США Сковилом и сотрудниками, работают при температуре жидкого гелия (от 4,2° до 1,2° выше абсолютного нуля, в зависимости от давления, при котором кипит гелий). В имеющихся усилителях применяются кристаллы хромового корунда, этилсульфата гадолиния или цианида хрома. Эти парамагнитные кристаллы помещаются в объемный резонатор, погруженный в сосуд с жидким гелием, находящийся, в свою очередь, в сосуде с жидким азотом. Это необходимо для уменьшения расхода жидкого гелия. Вся конструкция располагается между полюсами магнита, поле которого выбирается так, чтобы разности энергетических уровней парамагнитных ионов приняли желательные значения (рис. 17).

Парамагнитные усилители в сотни раз превосходят по чувствительности обычные усилители сверхвысоких частот. Они уже нашли применение в радиоастрономии и, несомненно, будут применяться в линиях дальней тропосферной радиосвязи на сверхвысоких частотах, в радиолокации и т. п.

Явление ядерного парамагнитного резонанса уже тоже нашло практическое применение в приборах для точного измерения и автоматической регулировки магнитных полей. Для этой цели применяется главным образом резонансное поглощение в обыкновенной воде. Оно обусловлено резонансом магнитных моментов протонов — ядер атомов водорода. Этот резонанс дает весьма узкие спектральные линии, частота которых линейно связана с величиной магнитного поля. Точность измерения, достигаемая этим методом, составляет миллионные доли величины измеряемого поля.

Рис. 17. Конструкция парамагнитного усилителя.

1 — парамагнитный кристалл; 2 — объемный резонатор; 3 — вход вспомогательного излучения; 4 — вход и выход основной частоты; 5 — жидкий гелий; 6 — жидкий азот; 7 магнит.

Метод резонансного исследования атомных пучков тоже привел к созданию технического прибора — цезиевого эталона частоты, соперничающего по точности с молекулярным генератором на аммиаке.

Этот эталон, один из вариантов которого уже выпускается в США в небольших количествах под названием «Атомихрон», представляет собой установку для наблюдения спектральной линии цезия. Частота этой линии соответствует трехсантиметровому диапазону волн. Два резонатора, через которые пролетает пучок атомов цезия, питаются от умножителя частоты, на входе которого работает обычный кварцевый генератор. Ширина спектральной линии, наблюдаемой в этом приборе, составляет всего около 200 *гц*, поэтому с его помощью могут быть обнаружены очень малые отклонения частоты гармоники кварцевого генератора от частоты спектральной линии.

В установке, созданной английским ученым Л. Эссеном, такие измерения частоты служат для контроля частоты

кварцевых генераторов, образующих вместе основной эталон частоты. В приборе «Атомихрон» измеренная ошибка преобразуется в электрическое напряжение, с помощью которого кварцевый генератор, составляющий часть этого прибора, автоматически подстраивается к заданному номиналу, чему соответствует значение сигнала ошибки, равное нулю. Погрешность частоты цезиевых эталонов составляет примерно $2 \cdot 10^{-10}$. Эти приборы уже нашли применение в службе времени и системах дальней радионавигации.

БУДУЩЕЕ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Радиоспектроскопия возникла на стыке радиотехники и нескольких областей физики: атомной и молекулярной физики, спектроскопии и др. Она пользуется мощным оружием квантовой механики и квантовой электродинамики. Все это дало ей возможность быстро проникнуть в различные области науки и уже дать практические результаты как для дальнейшего развития науки, так и для техники. Радиоспектроскопия открывает широкие возможности для комплексной автоматизации сложных химических процессов, создания новых систем дальней радионавигации и т. п.

Дальнейшее развитие радиоспектроскопии сыграет свою роль и в других областях науки и техники.

Попробуем, исходя из достижений сегодняшнего дня, представить себе, чего следует ожидать в результате развития радиоспектроскопии в ближайшем будущем.

В химической и пищевой промышленности при помощи радиоспектроскопии будут получаться сигналы, управляющие системами автоматического регулирования сложных технологических процессов, в которых участвуют дипольные молекулы, свободные радикалы, парамагнитные ионы, молекулы, содержащие ядра, обладающие магнитным дипольным моментом или электрическим квадрупольным моментом.

Легко себе представить применение радиоспектроскопа для контроля процесса синтеза аммиака из азота, содержащегося в воздухе. По интенсивности спектральных линий аммиака в газовой смеси, выходящей из зоны реакции, можно регулировать подачу исходных продуктов или другую величину, определяющую эффективность производства.

В настоящее время уже изучены радиоспектры сотен

молекул, так что радиоспектроскопы могут быть применены для контроля множества реакций, в которых участвуют эти молекулы. Это значит, что радиспектроскопия найдет применение при интенсификации процессов синтеза многих органических соединений, процессов переработки нефти и угля, процессов, связанных с рядом цепных реакций, и т. п.

Трудно точно определить конкретные формы техники связи будущего. Однако ясно, что задача широкой телефонизации нашей страны, выдвинутая в контрольных цифрах развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 гг., потребует создания и введения в эксплуатацию новых широкополосных линий связи. Только такие линии могут обеспечить одновременную передачу сотен телефонных и нескольких телевизионных каналов. Такими линиями смогут стать волноводные линии связи и линии связи, основанные на применении рассеяния радиоволн в тропосфере. И та и другая система может в полной мере реализовать заложенные в ней возможности лишь при условии применения новых широкополосных малошумящих усилителей, возникших на основе радиоспектроскопии. В этом случае расстояния между приемными и передающими пунктами могут быть много бо́льшими, чем при применении электронных ламп.

Чего же можно ожидать от квантовых усилителей будущего?

Несомненно, что парамагнитные усилители, основанные на использовании трех квантовых уровней и высокочастотного возбуждающего излучения, будут доведены до высокого уровня совершенства. Однако неудобства, связанные с необходимостью применения вспомогательного излучения, и работы при температурах жидкого гелия, по-видимому, приведут к развитию других методов усиления и отысканию материалов, позволяющих работать при более высоких температурах.

Для создания квантовых усилителей, как мы знаем, необходимо получить состояние с избытком частиц на верхнем энергетическом уровне. Такие неравновесные состояния в парамагнитных кристаллах могут быть достигнуты несколькими методами, каждый из которых может соперничать с методом вспомогательного возбуждающего высокочастотного облучения.

Один из этих методов—метод импульсной инверсии—тоже предусматривает возбуждение парамагнитного кри-

сталла вспомогательным высокочастотным полем, но при этом могуг использоваться всего два энергетических уровня.

В простейшем случае возбуждающая частота равна частоте усиливаемого сигнала. При этом методе используется то обстоятельство, что вероятность поглощения кванта радиоволны и излучение такого кванта одинаковы для каждой частицы данного типа.

Мы знаем, что в равновесном состоянии на нижнем из двух уровней всегда имеется избыток некоторого числа частиц. Если в течение вполне определенного короткого времени воздействовать на такую систему высокочастотным импульсом разонансной частоты, то каждая частица, бывшая в начале на нижнем уровне, перейдет на верхний, и наоборот. Значит, после окончания действия импульса избыток частиц окажется на верхнем уровне, т. е. система станет активной и может быть применена для усиления.

Конечно, через некоторое время избыточные частицы с верхнего уровня отдадут свою энергию радиоволне и перейдут на нижний уровень. Это значит, что такая система может усиливать лишь в импульсном режиме. Но для ряда применений, например для целей импульсной радиолокации, это не является препятствием.

Однако, осуществив конструкцию, обеспечивающую непрерывную доставку в резонатор усилителя порций вещества в активном состоянии, можно добиться и непрерывной работы усилителя. Это может быть достигнуто при помощи вращающегося диска или транспортера, непрерывно перемещающего рабочее вещество из зоны возбуждения в рабочую зону.

Неравновесное состояние парамагнитного кристалла может быть получено и без облучения вспомогательной радиоволной путем быстрого изменения направления внешнего магнитного поля.

Дело в том, что при отсутствии внешних возмущений элементарные магнитики не могут быстро следовать за внезапными изменениями направления внешнего магнитного поля. Поэтому, если первоначально парамагнитная частица имела в данном магнитном поле минимум энергии, а мы внезапно изменили направление поля, то энергия этой частицы станет максимальной. Это же относится и к целому парамагнитному кристаллу. После внезапного изменения направления внешнего магнитного поля в нем будут преобладать частицы, имеющие избыточную энер-

гию в этом поле. Поэтому в течение некоторого времени такой кристалл сможет усиливать радиоволну. И для этого метода можно представить себе приспособление, обеспечивающее непрерывную подачу в усилитель порций рабочего вещества, приведенного в активное состояние.

Радиоспектроскопия дает основание ожидать принципиально новых возможностей в диапазоне инфракрасных волн.

В ближайшее время можно ожидать появления молекулярных генераторов инфракрасного диапазона, так что и в этом диапазоне в нашем распоряжении будут источники монохроматических колебаний. В этом же диапазоне могут быть построены и молекулярные усилители. Не исключена возможность создания преобразователей частоты инфракрасного диапазона в радиодиапазон, т. е. построения супергетеродинного приемника инфракрасных волн. Все это должно оказать существенное влияние не только на технику радиосвязи, где инфракрасные волны пока имеют ограниченное применение, но и на методы измерения расстояний при помощи инфракрасных волн, а также позволить подойти к решению задачи радиовидения.

Молекулярный генератор позволяет поставить вопрос о проверке в земных условиях одного из выводов общей теории относительности (теории тяготения) о зависимости скорости течения времени от действия поля тяжести. Общая теория относительности приходит к выводу, что скорость течения времени, а следовательно, скорость хода часов вблизи больших масс меньше, чем вдали от них. Это явление бесспорно обнаружено при исследовании спектра спутника Сириуса, чрезвычайно плотной звезды. Частота всех линий в ее спектре уменьшена по сравнению с частотой тех же спектральных линий земных источников примерно в 0,00006 раз. Это значит, что время на поверхности этой звезды действительно течет примерно в 0,00006 раз медленнее, чем на земной поверхности.

Расчеты показывают, что даже в земных условиях можно надеяться уловить подобное различие, нужны лишь достаточно точные часы. Так, часы, помещенные в глубокой шахте, должны идти примерно в 10^{-12} раза медленнее, чем часы, находящиеся на вершине Эвереста. Не приходится сомневаться, что такая точность может быть в будущем достигнута в результате усовершенствования молекулярных генераторов.

Радиоспектроскопия открывает еще одну возможность,

интересную как с принципиальной, так и с практической точки зрения. Речь идет о новой основе системы мер. Существующие системы мер построены на трех основных единицах: единице длины, единице времени и единице массы. Все эти единицы в настоящее время определяются независимо из ряда практических соображений.

В результате сложной научно-исследовательской работы были созданы эталоны метра и разработана методика, позволяющая сравнивать их оптическим путем с погрешностью меньшей, чем одна миллионная. Создать искусственно эталон времени еще не удалось и пока в качестве такого эталона используется вращение Земли. Однако ученые обнаружили, что вращение Земли из-за различных причин оказывается не строго равномерным. Кроме того, процедура сравнения хода практических измерителей времени (часов) с эталоном (вращением Земли) сравнительно сложна.

Но мы знаем, что равномерность хода молекулярных часов несравненно выше, чем равномерность вращения Земли. Несомненно, что со временем один из вариантов молекулярных часов будет принят в качестве эталона времени (частоты). Естественно поэтому поставить вопрос о том, чтобы принять длину волны, излучаемой этим молекулярным генератором, за эталон длины. Нужно только разработать метод, позволяющий сравнить существующий эталон метра с длиной этой радиоволны с необходимой точностью.

Нет причин сомневаться в реализации этой возможности, и тогда единица длины и единица времени окажутся сведенными к единому физическому объекту—электромагнитному колебанию, возбуждаемому в молекулярном генераторе.

Новый эталон будет отвечать всем требованиям, предъявляемым к эталонам. Он легко воспроизводим, достаточно прост в обращении и может быть изготовлен в любом необходимом количестве экземпляров.

Еще более широкие возможности открываются в результате взаимодействия радиоспектроскопии с другими областями науки и техники, но это уже выходит за пределы нашей брошюры, так как радиоспектроскопия при этом будет играть вспомогательную роль.
